

PHENOL-RESIN-CURED EPOXY RESIN AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP9216938

Publication date: 1997-08-19

Inventor(s): USAMI SUKEAKI; HARAGUCHI KAZUTOSHI; MURATA KAZUTAKA

Applicant(s): DAINIPPON INK & CHEM INC

Requested Patent: JP9216938

Application Number: JP19960023910 19960209

Priority Number(s):

IPC Classification: C08G59/62; C08L63/00

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phenol-resin-cured epoxy resin excellent in strengths, modulus, adhesion, heat resistance, and slidability and to provide a process for its production.

SOLUTION: This production process comprises curing an epoxy resin by mixing with a curing agent comprising a phenolic resin/silica complex obtained by performing the hydrolysis and polycondensation of a silicon alkoxide in a phenolic resin solution. This cured epoxy resin has a particle diameter of silica dispersed in the resin of 2-2,000nm and a silica content of 1-20wt.%. This phenolic resin composition for curing epoxy resins comprises a phenolic resin, a silicon alkoxide, water, and a catalyst and comprises 100 pts.wt. phenolic resin, 2.5-60 pts.wt. silicon alkoxide, 0-8mol of water per mol of the silicon alkoxide, and 0-0.5mol, per mol of the silicon alkoxide, of a catalyst.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-216938

(43)公開日 平成9年(1997)8月19日

(51) Int CL
C 08 G 59/62
C 08 L 63/00

識別記号 NJS
NKB

F I
C 08 G 59/62
C 08 L 63/00

技術表示箇所
NJS
NKB

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全5頁)

(21)出願番号

特開平8-23910

(22)出願日

平成8年(1996)2月9日

(71)出願人 000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(72)発明者 宇佐見 純草
千葉県佐倉市並木町96
(72)発明者 原口 和敏
千葉県千葉市船橋区長沼原町317-1-4
-901
(72)発明者 村田 一高
千葉県千葉市若葉区若松町975-10-4-
101
(74)代理人 弁理士 高橋 助利

(54)【発明の名称】 フェノール樹脂硬化エポキシ樹脂とその製造法

(57)【要約】

【課題】 本発明が解決しようとする課題は、強度、弹性率、韧性、接着性、耐熱性、摺動性に優れるフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂及びその製造法を提供することにある。

【解決手段】 フェノール樹脂溶液中でシリコンアルコキシドの糊付分散重合を行なわせて得られたフェノール樹脂とシリカとの複合体を硬化剤として、エポキシ樹脂と混合し硬化させることを特徴とする、フェノール樹脂硬化エポキシ樹脂の製造法及び、樹脂中に含有分散されるシリカの粒径が2nm～2000nmで、該シリカ含有量が1重量%～20重量%であるフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂、及びフェノール樹脂と、シリコンアルコキシドと、水と、触媒とを含有し、且つ、フェノール樹脂100重量部に対して、シリコンアルコキシドを2.5～6.0重量部含有し、水をシリコンアルコキシドに対して0～8モル、触媒をシリコンアルコキシドに対して0～0.5モル含有してなるエポキシ樹脂硬化用フェノール樹脂組成物。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノール樹脂溶液中でシリコンアルコキシドの加水分解・重結合を行わせて得られたフェノール樹脂とシリカとの複合体を硬化剤として、エポキシ樹脂と混合し硬化させることを特徴とする、フェノール樹脂硬化エポキシ樹脂の製造法。

【請求項2】 フェノール樹脂と、シリコンアルコキシドと、エポキシ樹脂とを含む溶液中で、シリコンアルコキシドの加水分解・重結合を行わせることを特徴とする、フェノール樹脂硬化エポキシ樹脂の製造法。

【請求項3】 エポキシ樹脂のエボキシ当量に対するフェノール樹脂のOH当量比が、0.8～1.25であることを特徴とする、請求項1または2に記載のフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂の製造法。

【請求項4】 フェノール樹脂がノボラック型フェノール樹脂であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つに記載のフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂の製造法。

【請求項5】 シリカの粒径が2nm～2000nmであり、シリカ含有量が1重量%～20重量%であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一つに記載の製造法により得られるフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂。

【請求項6】 フェノール樹脂と、シリコンアルコキシドと、水と、触媒とを含有し、且つ、フェノール樹脂100重量部に対して、シリコンアルコキシドを2.5～60重量部含有し、水をシリコンアルコキシドに対して0～8倍モル、触媒をシリコンアルコキシドに対して0～0.5倍モル含有してなるエポキシ樹脂硬化用フェノール樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性、力学的特性、電気・電子特性などに優れたフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂組成物とその製造法に関するものであり、本発明のフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂は、IC封止材や、ガラス・エポキシ樹脂積層板、コーティング材等の電気・電子部品、また機械部品、精密機械部品、自動車部品、または土木建築用材料として有用である。

【0002】

【従来の技術】 従来より、エポキシ樹脂はその優れた物理や作業性から幅広い分野で用いられている。その中で特に、フェノール樹脂硬化エポキシ樹脂は硬化時のガスの発生が少なく、耐熱性、耐薬品性や電気特性に優れた硬化物を与えることより、特に電気・電子部品分野や機械部品分野などで広く用いられている。また、フェノール樹脂硬化エポキシ樹脂にガラス繊維、ガラス粒子、マイカ等のフィラーを混合した複合材も同様に広く用いられている。

【0003】 しかしながら、より精密な電子部品産業や機械材料分野の進歩に伴い、更に優れた特性を有するエ

特開平9-216938

2

ボキシ樹脂が求められてきている。具体的には、フェノール樹脂硬化エポキシ樹脂は、電気・電子特性に優れるものの、その強度、弾性率、韧性などの力学特性の更なる向上や接着性、耐熱性、摺動性などの諸特性の兼備が求められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明が解決しようとする課題は、強度、弾性率、韧性、接着性、耐熱性、摺動性に優れるフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂及びその製造法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、エポキシ樹脂硬化剤としてフェノール樹脂を用い、該フェノール樹脂もしくは、それとエポキシ樹脂を混合したものの溶液中で、シリコンアルコキシドの加水分解・重結合反応を進めることにより、フェノール樹脂硬化エポキシ樹脂中に0.002～2μmの微細なシリカ微粒子を均質に複合化させることができること、及び該硬化物が力学物性和耐熱性に優れた特性を示すことを見いだして、本発明を完成するに至った。

【0006】 即ち、本発明は、フェノール樹脂溶液中でシリコンアルコキシドの加水分解・重結合を行わせて得られたフェノール樹脂とシリカとの複合体を硬化剤として、エポキシ樹脂と混合し硬化させることを特徴とする、フェノール樹脂硬化エポキシ樹脂の製造法である。また本発明は、フェノール樹脂と、シリコンアルコキシドと、エポキシ樹脂とを含む溶液中で、シリコンアルコキシドの加水分解・重結合を行わせることを特徴とする、フェノール樹脂硬化エポキシ樹脂の製造法である。

【0007】 本発明のフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂の製造法は、エポキシ樹脂のエボキシ当量に対するフェノール樹脂のOH当量比が、0.8～1.25であることを特徴とするものであり、また、用いるフェノール樹脂が、特にノボラック型フェノール樹脂であることを特徴とする。

【0008】 また本発明は、本発明の製造法によって得られる、樹脂内部にシリカが粒径が2nm～2000nmで含有分散しており、且つそのシリカ含有量が1重量%～20重量%であることを特徴とする、フェノール樹脂硬化エポキシ樹脂である。

【0009】 更に、本発明は、フェノール樹脂と、シリコンアルコキシドと、水と、触媒とを含有し、且つ、フェノール樹脂100重量部に対して、シリコンアルコキシドを2.5～60重量部含有し、水をシリコンアルコキシドに対して0～8倍モル、触媒をシリコンアルコキシドに対して0～0.5倍モル含有してなるエポキシ樹脂硬化用のフェノール樹脂組成物を含むものである。

【0010】 以下に、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるエポキシ樹脂としては、1分子内に平均2

(3)

特開平9-216938

3

個以上のエポキシ基を有するものであり、硬化剤としてノボラック型フェノール樹脂を用いることが可能なエポキシ樹脂が使用できる。具体例を挙げれば、例えば、ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、テトラブロモビスフェノール-Aなどのビスフェノール型、ターシャリブチルフェノール、ターシャリアミルフェノール、ターシャリヘキシルフェノールなどのアルキルフェノール型、クレゾールノボラック型、フェノールノボラック型等を挙げることができる。これらは単独或いは2種以上を併用してもよい。

【0011】本発明におけるシリコンアルコキシドは、一般式、 $S_i(O_R)$ 、(式中、Rは炭素数1~8のアルキル基を表す)で示されるシリコンアルコキシドモノマーの他、それらを、部分加水分解重縮合した低縮合物を利用することもできる。部分加水分解縮合物は平均分子量2000程度の市販の低縮合物を用いてもよいし、またシリコンアルコキシドモノマー又は市販の低縮合物に、水と溶媒と必要によって酸触媒を混合し、ゲル化する以前の所定の時間攪拌保持する方法などによって得ることができる。

【0012】縮合の度合いは、用いるシリコンアルコキシドの種類や目的により異なるため、一概には規定されないが、用いたシリコンアルコキシド溶液のゲル化時間の80%以下の反応時間によって得られるものが好ましい。

【0013】80%以上では以後の複合化において短時間で粘調となるため均質なソル液を得難く好ましくない。また、シリコンアルコキシドとして、 S_i と結合しているアルコキシ基の1つ、もしくは2つがアルキル基となったシリコンアルキルアルコキシドをいずれも20モル%以下の割合でシリコンテトラアルコキシドと併用して用いることも可能である。

【0014】シリコンアルコキシドのフェノール樹脂溶液への添加量は用いるシリコンアルコキシドの種類や使用目的によって一概には規程できないが、通常、最終的に組成物中に残存する酸化珪素として1~20重量%、好ましくは2~15重量%が良好である。

【0015】本発明では溶解性の十分高い有機溶媒を用いてフェノール樹脂とシリコンアルコキシド、もしくはフェノール樹脂とエポキシ樹脂とシリコンアルコキシドを含む均質なソル溶液を作ることが好ましい。

【0016】本発明に用いる有機溶媒としては、フェノール樹脂とエポキシ樹脂とシリコンアルコキシドを均質に溶解しうる各種有機溶媒が用いられ、例えば、テトラヒドロフラン(THF)、N-メチルピロリドン(NMP)などのエーテル系、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMA)などのアミド系、アセトンや2-ブタノン(MEK)などのケトン系、メタノール、エタノール、2-ブロバノール、ブタノールなどのアルコール系、或いはメチルエチルセルソ

4

ルブやヘキサンやシクロヘキサンなどのハイドロカーボン系、トルエン、キシレン、マークレゾール、ベンゼン、ニトロベンゼンなどのアロマティック系、クロロホルムやジクロロエタンなどのハログン系などの有機溶媒が使用される。

【0017】本発明において、使用する有機溶媒については特に限定されないが、通常、全有機溶媒量はソル浴液全体の10~95重量%の範囲で用いられる。本発明においては、エポキシ樹脂硬化剤としてフェノール樹脂硬化剤を用いることが必要であり、好ましくはノボラック型フェノール樹脂硬化剤が用いられる。即ち、該フェノール樹脂を用いることによりシリコンアルコキシドのin-situでの均質な加水分解重縮合反応が可能となり、それにより得られる酸化珪素をエポキシ樹脂中に均質に微細分散させることができるとなる。

【0018】本発明に用いるノボラック型フェノール樹脂としては、例えばOH当量が100~160のものであり、添加量は必ずしも限定されないが、好ましくはエポキシ当量に対するフェノール樹脂のOH当量として0.8~1.25の範囲が用いられる。

【0019】本発明においては、シリコンアルコキシドの加水分解重縮合反応の為に水を、通常、アルコキシド1モル当たりに対して、0~8倍モルの範囲で添加される。8モルを越える場合、複合体にクラック等が発生し易くなり好ましくない。また、水を添加しない時は、空気中の湿気により加水分解重縮合が行われる。また、加水分解・重縮合促進のために塩酸、ルイス酸などの酸触媒やアンモニア、その他アミンなどのアルカリ触媒を本発明が目的とする効果を損なわない範囲内で使用することが可能である。

【0020】また、本発明では、本発明の組成物に加えて、フェノール樹脂系硬化剤として通常知られているエポキシ樹脂の硬化促進剤を、通常エポキシ樹脂に対して0.1~0.5重量部用いることも可能である。かかる硬化促進剤としては、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等の有機ホスフィン化合物、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール等のイミダゾール化合物が挙げられる。

【0021】本発明におけるノボラック型フェノール樹脂硬化エポキシ樹脂の製造法の概略を示すと、ノボラック型フェノール樹脂を溶媒中に溶解し、必要に応じて水及び/または触媒を含むシリコンアルコキシドの溶液を所定量添加し均質混合ソル溶液を調製する。当該ソル溶液がゲル化する前に、更にエポキシ樹脂、硬化促進剤や溶媒を加え混合均質溶液を得る。

【0022】また、別の方法としては、ノボラック型フェノール樹脂とエポキシ樹脂とを予め均一液とした後に、必要に応じて水及び/または触媒を含むシリコンア

(4)

5

ルコキシドの溶液を所定量添加し混合均質溶液とする。その後、いずれの方法においても該混合均質溶液を用いて塗布、注入等の操作を行った後、通風、加熱、減圧、或いは密封等の状態で更なるシリコンアルコキシドの加水分解・重縮合反応及び樹脂の硬化反応、溶媒除去などを進めることで、マクロに相分離を生じない均質なフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂を得る。

[0023] 最終的に100～250°C、好ましくは150～200°Cで高温熱処理を行うことにより、優れた特性を持つ硬化物を得ることが可能である。本発明により得られるフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂は、含まれる酸化珪素が数ミクロン径以上化大きかったり、またはマクロ的に凝集することなく、樹脂マトリックス中に均質に微細分散したものであり、優れた耐熱性、耐溶剤性、力学的特性等が出現する。

[0024] 本発明のフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂中に分散含有される微細粒子の大きさは、0.002～5μm、好ましくは0.002～2μmである。5μmを超える場合、伸び、強度等の力学強度の特性が低下するため好ましくない。また、0.002μm未満については測定限界を越える為に特に規定できなかったが、0.005μm未満のシリカが本発明のフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂中に含まれていても何等、問題はない。

[0025] 本発明により得られるフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂において、酸化珪素粒子が0.4μm未満、好ましくは0.2μm未満の大きさで微細分散したものは、市販の金属酸化物（例えば、シリカ、チタニア等）の微細粒子を混合・分散させたものに比べて、非常に透明性に優れる。

[0026] なお、透明性は下記の式1による光透過率で評価した。

(式1)

$$\text{光透過率} (\%) \quad (\text{膜厚 } 100 \mu\text{m}) = \exp \left\{ (0.1 / d) \cdot 1n(x / 100) \right\} \times 100$$

(式中、dは膜厚 (mm)、xは膜厚dの状態での光透過率 (%) である。)

[0027] 本発明により得られる樹脂は耐熱性、耐溶剤性の他、引張・曲げなどの力学的特性に優れ、特に、強度、弾性率に優れた複合体を提供する。また本発明により得られるフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂はパインダーとして、更に市販のガラス繊維やガラス粒子等と複合化して用いることができ、それら充填剤と良好な界面を有し良好な複合体となる。

[0028]

【実施例】以下に本発明を実施例および比較例により、より具体的に説明するが、もとより本発明は、以下に示す実施例だけに限定されるべきものでない。

[0029] (実施例1及び2) ノボラック型フェノール樹脂（大日本インキ化学工業株式会社製、バーカムT

特開平9-216938

6

D2090) 4.8gを2-ブタノン(MEK)（和光純薬工業株式会社製、特級試薬）1.5gに溶解したフェノール樹脂溶液に、実施例1ではテトラメトキシシランの低縮合物（平均分子量=800）1.05gと水0.15gを5gのMEKに溶解させた溶液を23°Cで混合攪拌し均質ソル浴液とした。

[0030] 実施例2では3.10gのテトラメトキシシランの低縮合物（平均分子量=800）と0.44gの水を7gのMEKに溶解させた溶液を23°Cで混合攪拌し均質ソル浴液とした。これらの均質ソル浴液を23°C/40RH%にて14日間保持しテトラメトキシシランの低縮合物の加水分解反応・重縮合を更に進めた。

[0031] その後、実施例1ではビスフェノール型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業株式会社製、エピクリロン850）8.7gと硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール（和光純薬工業株式会社製、特級試薬）0.04gを、実施例2ではビスフェノール型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業株式会社製、エピクリロン850）8.9gと硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール（和光純薬工業株式会社製、特級試薬）0.044gを各々上記均質ソル浴液に加え2時間攪拌後、室温(25°C, 35RH%)でキャストした。

[0032] これを150°Cにて9時間熱処理を行う事によりフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂を得た。セイコー電子工業株式会社製のTG/DTA 220型を用いて、空気流下、約10mgのサンプルを10°C/分の速度で1000°Cまで加熱し、更に、1000°Cで30分保温した後の灰分重量からTGA残量測定を行ったところ、実施例1では約3.7重量%のシリカ残存量が、実施例2では約9.9重量%シリカ残存量が確認された。

[0033] 日立製作所株式会社製のS-800型光走査型電子顕微鏡(SEM)により、複合体の断面観測を行った結果、実施例1では200～300nmの微細粒子が均質分散しているのが観測され、複合体はやや白濁化しており、日立製作所株式会社製のU-3500を用いた膜厚100μmでの可視光域での光透過率は83%であった。

[0034] 実施例2では300～500nmの微細粒子が均質分散しているのが観測され、複合体は白濁化しており、膜厚100μmでの可視光域での光透過率は55%であった。複合体の引張試験(サンプル形状=8mm×4.5mm×厚み0.25mm:スパン距離20mm)により得られた力学物性は、実施例1では弾性率=129kgf/mm²、強度=5.27kgf/mm²、伸び=6.34%であり、実施例2では弾性率=180kgf/mm²、強度=3.43kgf/mm²、伸び=2.89%であり、シリカを含まないフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂での値(弾性率=119kgf/mm²)

(5)

7

mm^2 、強度 = 2. 87 kg f/mm²、伸び = 2. 17 %)をいづれも上回った。

[0035] (実施例3) ノボラック型フェノール樹脂(大日本インキ化学工業株式会社製、バーカムTD2090)4. 8 gを2-ブタノン(MEK)(和光純薬工業株式会社製、特級試薬)1. 8 gに溶解したフェノール樹脂溶液に、テトラメトキシシラン(TMOS、東京化成株式会社製)1. 37 gと水0. 65 gを2 gのMEKに溶解させ、この溶液を30°Cで8時間攪拌し保持した(本溶液は30°Cで80時間攪拌保持することで溶液がゲル化する)。

[0036] 従って、ここではその10%の時間反応を進ませたことになる。その後、ビスフェノール型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業株式会社製、エピクロン850)8. 8 gと硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール(和光純薬工業株式会社製、特級試薬)0. 04 gを上記均質ソル液に加え2時間攪拌後、25°C、35RH%にて1日キャストした。

[0037]これを150°Cにて3時間熱処理を行う事によりフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂を得た。実施例1と同様な熱重量測定(TGA)を行ったところ、約9. 65重量%のシリカ残存量が確認された。フィルムの引張試験(サンプル形状 = 8 mm × 45 mm × 厚み0. 25 mm: スパン距離20 mm)により得られた力学物性は、弾性率 = 126 kg f/mm²、強度 = 4. 12 kg f/mm²、伸び = 3. 86%であり、シリカを含まないフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂での値(弾性率 = 119 kg f/mm²、強度 = 2. 87 kg f/mm²、伸び = 2. 17%)を上回った。

[0038] (比較例1) ノボラック型フェノール樹脂(大日本インキ化学工業株式会社製、バーカムTD2090)4. 8 gを2-ブタノン(MEK)(和光純薬工業株式会社製、特級試薬)1. 5 gに溶解したフェノール樹脂溶液に、ビスフェノール型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業株式会社製、エピクロン850)9. 0 gと硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール(和光純薬工業株式会社製、特級試薬)0. 04 gを、上記均質ソル液に加え2時間攪拌後、25°C、35RH%でキャストした。

[0039]これを150°Cにて3時間熱処理を行う事によりフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂を得た。フィルムの引張試験(サンプル形状 = 8 mm × 45 mm × 厚み0. 25 mm: スパン距離20 mm)により得られた力学物性は、弾性率 = 119 kg f/mm²、強度 = 2. 87 kg f/mm²、伸び = 2. 17%であった。

[0040] (比較例2) シリカ微粒子(商品名MK Cシリカ: 粒径1. 7 μm: 三菱化成株式会社製)3. 8 gをノボラック型フェノール樹脂(TD2090)4. 8 gを溶解させたMEK中に均質になるように攪拌混合した。混合液は放置しておくとガラスと樹脂溶液の比重

50

特開平9-216938

8

差により不均質となつた。

[0041] 混合液を調製後すぐにエポキシ樹脂(エピクロン850)8. 7 g及び硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール0. 04 gを加え十分攪拌した後室温にてキャストしその後150°Cにて3時間熱処理を行つた。得られたフィルムは、白濁不透明でガラスが不均質に凝集、分布したものになつた。その力学物性はシリカ粒子の不均質な凝集があるために樹脂単体の値よりも低く、しかも値にはばらつきが大きかつた。

[0042] (比較例3) ビスフェノール型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業株式会社製、エピクロン850)10 gと硬化剤として脂肪族ポリアミン(大日本インキ化学工業株式会社製、エピクロンB-053)2 gをテトラヒドロフラン(THF、東京化成工業株式会社製、特級試薬)5 gに溶解し混合溶液とした。次いで本混合溶液中に、3 gのエタノールにテトラメトキシシラン(TMOS: 和光純薬工業株式会社製、特級試薬)3. 7 g、水1. 78 gを混合した均一溶液を滴下した。TMOS滴下と同時にソル液が白濁・沈殿してハイブリットを得ることができなかつた。

[0043] (比較例4) ビスフェノール型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業株式会社製、エピクロン850)8. 8 gと硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール(和光純薬工業株式会社製、特級試薬)0. 04 gを2-ブタノン(MEK)(和光純薬工業株式会社製、特級試薬)3. 8 gに溶解した混合液中に、テトラメトキシシランの低縮合物(商品名: MS51)1. 05 gと水0. 15 gと0. 5 gのMEKに溶解させた溶液を室温状態で混合攪拌し均質ソル液とし、素早くキャストした。これを150°Cにて3時間熱処理を行う事によりシリカを含むエポキシ樹脂を得た。得られたフィルムには、不均質な凝集が起り良好なフィルムを得る事ができなかつた。

[0044] (比較例5) ビスフェノール型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業株式会社製、エピクロン850)10 gとノボラック型フェノール樹脂(大日本インキ化学工業株式会社製、バーカムTD2090)5. 5 gをテトラヒドロフラン(THF)(和光純薬工業株式会社製、特級試薬)1. 5 gに溶解し混合溶液とした。次いで本混合溶液中に、3 gのTHFにテラエチルオルトチタネート(和光純薬工業株式会社製、特級試薬)2. 2 gを混合した均一溶液を添加したところ、テラエチルオルトチタネートの滴下時にゲル化が生ずると共に沈殿が起り、均質なサンプルが得られなかつた。

[0045]

(発明の効果) 本発明は、強度、弾性率、韌性、接着性、耐熱性、摺動特性等に優れるフェノール樹脂硬化エポキシ樹脂及びその製造法を提供することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.